

ANHYDROZUCKER-SYNTHESEN DURCH ORTHOESTER-UMLAGERUNG :
DARSTELLUNG VON 3,6-ANHYDRO- α -D-GLUCOFURANOSE-DERIVATEN

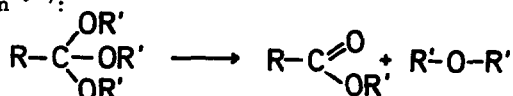
Peter Köll[†] und Holger Meyborg

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,

D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6

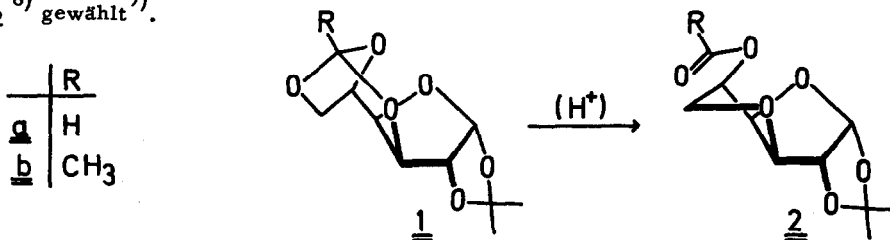
(Received in Germany 25 September 1974; received in UK for publication 11 November 1974)

Einfache Orthoester können, wie seit langem bekannt, unter der katalytischen Einwirkung von starken Protonen- oder Lewisäuren nach folgendem allgemeinen Schema in Carbonsäureester und Äther zerfallen^{1, 2)}:



Da die Ausbeuten dieser Reaktion in den beschriebenen Fällen teilweise außerordentlich gut waren, erschien es uns interessant, das Verhalten tricyclischer Orthoester von Kohlenhydraten zu untersuchen, d. h. solchen Verbindungen, in denen die drei Alkoholreste R' einem einzigen Zuckermolekül angehören. Verbindungen dieses Typs stellen geeignete Monomere zum Aufbau von Polysacchariden dar³⁾, sollten nach dem obigen Schema jedoch auch geeignete Vorstufen für die Darstellung acylierter Anhydrozucker sein. Tatsächlich wurde bereits bei verschiedenen Derivaten der 1,2,4-Orthoacetylxylopyranose⁴⁾ und der 1,2,5-Orthobenzoylarabinofuranose⁵⁾ unter Polymerisationsbedingungen, d. h. in Gegenwart von Säuren, das Auftreten acylierter Anhydrozucker beobachtet.

Für die eigenen Untersuchungen wurden die in hoher Ausbeute durch Umsetzung von Trialkylorthoacylaten aus 1,2-O-Isopropyliden- α -D-glucufuranose darstellbaren Verbindungen 1a^{6, 7)} und 1b⁸⁾ gewählt⁹⁾.



Sowohl 1,2-O-Isopropyliden-3,5,6-O-orthoformyl- α -D-glucufuranose (1a) als auch das entsprechende Orthoacetylderivat 1b lieferten bei Behandlung mit einer katalytischen Menge Trifluormethansulfonsäure oder konz. Schwefelsäure in absolutem Nitromethan bei Raumtemp. die 3,6-Anhydroderivate 2a bzw. 2b. Die besten Ausbeuten wurden ausgehend von 1b bei 0,3 stündiger Einwirkung von Schwefelsäure erzielt. Nach Abspaltung der Acetylgruppe konnte so

die 3,6-Anhydro-1,2-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose¹⁰⁾ in 92 % Ausbeute rein erhalten werden.

Die Umsetzung von **1b** mit Schwefelsäure in Nitromethan kann somit als effektivster Weg zur Darstellung von 3,6-Anhydro-1,2-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose aus Monoisopropylidenglucose angesehen werden. Es wird nicht nur die Ausbeute des bisher üblichen Verfahrens über das 5,6-Ditosylat¹⁰⁾ übertroffen (ca. 60 % gegenüber 40 % über alle Schritte), sondern auch ein erheblicher Zeitgewinn erzielt. Auch gegenüber der thermischen Zersetzung von 5,6-O-Carbonaten in Gegenwart von Basen¹¹⁾ dürften Vorteile bestehen.

Der Mechanismus der beschriebenen Reaktion, der auch in Zusammenhang mit der säurekatalysierten Umlagerung von acylierten Äthern interessant ist¹²⁾, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Literatur

1. R. H. DeWolfe, "Carboxylic Ortho Acid Derivatives", Academic Press, New York 1970, p. 149.
2. a) H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrodtt und J. Spille, Chem. Ber. **89**, 2060 (1956); H. Meerwein, K. Bodenbrenner, P. Borner, F. Kunert und K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. **632**, 38 (1960).
b) S. Hünig, Angew. Chem. **76**, 400 (1964).
3. N. K. Kochetkov und A. F. Bochkov, in "Recent Developments in the Chemistry of Natural Carbon Compounds", Vol. 4, Akadémia Kiadó, Budapest 1971, p. 79.
4. A. F. Bochkov, I. V. Obruchnikov und N. K. Kochetkov, Zh. Obshch. Khim. **42**, 2766 (1972) [C. A. **78**, 111635 r (1973)].
5. a) A. F. Bochkov, Ya. V. Voznyi und V. M. Kalinevich, VII. International Symposium on Carbohydrate Chemistry, Bratislava, 5.-9. August 1974.
b) Auch aus der 1,2,4-O-Orthobenzoyl-3-O-benzoyl- α -D-ribopyranose konnte die entsprechende 1,5-Anhydrofuranose dargestellt werden: P. Köll und S. Deyhim, unveröffentlicht.
6. K. Freudenberg und W. Jacob, Chem. Ber. **80**, 325 (1947).
7. E. J. Hedgley und O. Mérés, Proceed. Chem. Soc. **1964**, 399.
8. S. S. Bhattacharjee und P. A. J. Gorin, Can. J. Chem. **47**, 1195 (1969).
9. Eine der Verbindung **1** vergleichbare Spezies wurde bereits als mögliche Zwischenstufe bei der Bildung eines 3,6-Anhydroderivates in Erwägung gezogen: S. Hanessian und N. R. Plesas, J. Org. Chem. **34**, 1053 (1969).
10. H. Ohle, L. v. Vargha und H. Erlbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1211 (1928); B. A. Lewis, F. Smith und A. M. Stephen, in "Methods in Carbohydrate Chemistry", Vol. II, Academic Press, New York 1963, p. 172.
11. K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel und W. Westphal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, 441 (1940); E. J. Reist, R. R. Spencer und B. R. Baker, J. Org. Chem. **23**, 1958 (1958); L. D. Hall und L. Hough, J. C. S. Perkin I **1972**, 248.
12. J. M. Coxon, M. P. Hartshorn und W. H. Swallow, J. C. S. Chem. Commun. **1973**, 261; J. Org. Chem. **39**, 1142 (1974).